

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 5月31日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-162301

出 願 人

Applicant (s):

信越化学工業株式会社

JC864 U.S. PTO

097866853

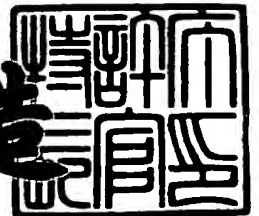


9/18/01
#61
307

2001年 3月 9日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3015859

【書類名】 特許願

【整理番号】 12229

【提出日】 平成12年 5月31日

【あて先】 特許庁長官 近藤 隆彦 殿

【国際特許分類】 H01F 01/053

【発明者】

 【住所又は居所】 福井県武生市北府 2 - 1 - 5 信越化学工業株式会社
 磁性材料研究所内

 【氏名】 田村 和男

【発明者】

 【住所又は居所】 福井県武生市北府 2 - 1 - 5 信越化学工業株式会社
 磁性材料研究所内

 【氏名】 島尾 正信

【発明者】

 【住所又は居所】 福井県武生市北府 2 - 1 - 5 信越化学工業株式会社
 磁性材料研究所内

 【氏名】 浜田 隆二

【発明者】

 【住所又は居所】 福井県武生市北府 2 - 1 - 5 信越化学工業株式会社
 磁性材料研究所内

 【氏名】 美濃輪 武久

【特許出願人】

 【識別番号】 000002060

 【氏名又は名称】 信越化学工業株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100079304

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 小島 隆司

【選任した代理人】

【識別番号】 100103595

【弁理士】

【氏名又は名称】 西川 裕子

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003207

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 希土類永久磁石の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 冷媒及び／又は潤滑油に長時間晒される希土類永久磁石を製造する方法において、主成分をR（Rは希土類元素の1種又は2種以上の組み合わせ）、T（TはFe、又はFe及びCo）、及びBとし、Rが26.8～33.5wt%、Bが0.78～1.25wt%、Ni, Ga, Zr, Nb, Hf, Ta, Mn, Sn, Mo, Zn, Pb, Sb, Al, Si, V, Cr, Ti, Cu, Ca, Mgから選ばれる1種又は2種以上の元素の合計量が0.05～3.5wt%、残部がT及び不可避の不純物からなる合金を鑄造し、アルゴン、窒素又は真空の無酸素雰囲気中で粉碎した後、微粉碎、磁場中成型、焼結、時効を順次行って焼結磁石とし、その酸素濃度が0.6wt%以下で、磁気特性がBrで12.0kG以上14.8kG以下、 iH_c が11kOe以上35kOe以下である磁石を切断及び／又は研磨して表面を加工仕上げした後、酸素分圧が 10^{-6} ～ 10^0 torrであるアルゴン、窒素又は低圧真空雰囲気下において、10分～10時間熱処理することを特徴とする希土類永久磁石の製造方法。

【請求項2】 冷媒及び／又は潤滑油に長時間晒される希土類永久磁石を製造する方法において、主成分をR（Rは希土類元素の1種又は2種以上の組み合わせ）、T（TはFe、又はFe及びCo）、及びBとし、Rが26.8～33.5wt%、Bが0.78～1.25wt%、Ni, Ga, Zr, Nb, Hf, Ta, Mn, Sn, Mo, Zn, Pb, Sb, Al, Si, V, Cr, Ti, Cu, Ca, Mgから選ばれる1種又は2種以上の元素の合計量が0.05～3.5wt%、残部がT及び不可避の不純物からなる合金を母合金とし、R'が28～70wt%（R' = R）、Bが0～1.5wt%、Ni, Ga, Zr, Nb, Hf, Ta, Mo, Al, Si, V, Cr, Ti, Cuから選ばれる1種又は2種以上の元素の合計量が0.05～10wt%、残部がT（Tの中でCoの割合が10wt%以上でFeの割合が60wt%以下）及び不可避の不純物からなる合金を助材とし、アルゴン、窒素又は真空の無酸素雰囲気中で水素化粉碎した母合金を85～99wt%、助材を1～15wt%の割合で混合した後、微粉碎、磁

場中成型、焼結、時効を順次行って焼結磁石とし、その酸素濃度が0.6wt%以下で、磁気特性がBrで12.0kG以上14.8kG以下、iHcが11kOe以上35kOe以下である磁石を切断及び／又は研磨して表面を加工仕上げした後、酸素分圧が 10^{-6} ～ 10^0 torrであるアルゴン、窒素又は低圧真空雰囲気下において10分～10時間熱処理することを特徴とする希土類永久磁石の製造方法。

【請求項3】 希土類永久磁石が高効率モーター用である請求項1又は2記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、冷媒及び／又は潤滑油に長時間晒される希土類永久磁石、特に高効率モーター用として有効な永久磁石の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

希土類永久磁石はその優れた磁気特性と経済性のために、電気・電子機器の多くの分野で利用されており、近年その生産量は急激に増大しつつある。これらのうち希土類系永久磁石は、希土類コバルト磁石に比べて主要元素であるNdがSmより豊富に存在すること、Coを多量に使用しないことから原材料費が安価であり、磁気特性も希土類コバルト磁石をはるかに凌ぐことから、これまで希土類コバルト磁石が使用されてきた小型磁気回路だけでなく、ハードフェライトあるいは電磁石が使われていた分野にも広く応用されている。エアコンや冷蔵庫などのコンプレッサー用モーターにおいても、エネルギー効率を上げて電力消費量を少なくすることを目的に、従来の誘導電動機やフェライト磁石を使用した同期型回転機から希土類磁石を使用したDCブラシレスモーターへの転換が進みつつある。

【0003】

R-Fe-B系永久磁石は、主成分として希土類元素及び鉄を含有するため、湿度をおびた空気中では短時間のうちに容易に酸化するという欠点を有している

。磁気回路に組み込んだ場合には、これらの酸化腐食により磁気回路の出力を低下させたり、発生した錆等によって周辺機器を汚染するなどの問題があった。このため、一般に希土類磁石は表面処理を行って使用されている。希土類磁石における表面処理法には、電気メッキや無電解メッキ、さらにはA1イオンプレーティング法や各種の塗装などを行って使用されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

冷媒や潤滑油又はそれらの混合系内で使用されるエアコン用コンプレッサーモーターや産業用モーター内において使用される希土類永久磁石は、これら冷媒及び冷凍機油の混合系での高温・高圧力下での耐食性が求められる。

【0005】

例えば、特開平11-150930号公報において、冷媒圧縮機内回転子の鉄心内の希土類磁石では表面処理を行わない磁石材を用いることが提案されている。しかし、HFC冷媒と冷凍機油であるエーテル系又はエステル系の組み合わせにより、高温長時間の運転によって、組み込まれた磁石の磁気特性が低下する可能性がある。

【0006】

また、潤滑油中に浸されて運転される自動車用モーターにおいても、潤滑油と磁石との腐食反応が進行し、磁気特性の劣化が起こっている。

【0007】

従って、これらの用途においては、上述の各種表面処理の適用が検討されるわけであるが、例えばA1イオンプレーティング法ではコストが高くて工業的には問題があり、塗装は溶媒や油と反応するために使えず、またメッキ法ではローターとシャフトの焼き締め温度でメッキ膜が剥がれたりするなど、高温での安定性に問題があるために使用できず、またこれらの表面処理は大型の磁石には工業化が難しく、メッキの不良品が多く発生してしまう。

【0008】

このように、高効率モーターに使用される希土類永久磁石は、高温高圧の冷媒又は潤滑油あるいはその両方に長時間晒されることによって、それらと反応した

り腐食したりして磁気特性が劣化する問題がある。

【0009】

本発明は、上記問題点を解決したもので、上記のような過酷な使用条件下においても、優れた安定性と高耐食性及び水素バリヤー性を有する希土類永久磁石の製造方法を提供するものである。

【0010】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】

本発明は、上記目的を達成するため、

(1) 冷媒及び／又は潤滑油に長時間晒される希土類永久磁石を製造する方法において、主成分をR (Rは希土類元素の1種又は2種以上の組み合わせ)、T (TはFe、又はFe及びCo)、及びBとし、Rが26.8～33.5wt%、Bが0.78～1.25wt%、Ni, Ga, Zr, Nb, Hf, Ta, Mn, Sn, Mo, Zn, Pb, Sb, Al, Si, V, Cr, Ti, Cu, Ca, Mgから選ばれる1種又は2種以上の元素の合計量が0.05～3.5wt%、残部がT及び不可避の不純物からなる合金を鑄造し、アルゴン、窒素又は真空の無酸素雰囲気中で粉砕した後、微粉砕、磁場中成型、焼結、時効を順次行って焼結磁石とし、その酸素濃度が0.6wt%以下で、磁気特性がBrで12.0kG以上14.8kG以下、iHcが11kOe以上35kOe以下である磁石を切断及び／又は研磨して表面を加工仕上げにした後、酸素分圧が $10^{-6} \sim 10^0$ torrであるアルゴン、窒素又は低圧真空雰囲気下において10分～10時間熱処理することを特徴とする希土類永久磁石の製造方法、及び、

(2) 冷媒及び／又は潤滑油に長時間晒される希土類永久磁石を製造する方法において、主成分をR (Rは希土類元素の1種又は2種以上の組み合わせ)、T (TはFe、又はFe及びCo)、及びBとし、Rが26.8～33.5wt%、Bが0.78～1.25wt%、Ni, Ga, Zr, Nb, Hf, Ta, Mn, Sn, Mo, Zn, Pb, Sb, Al, Si, V, Cr, Ti, Cu, Ca, Mgから選ばれる1種又は2種以上の元素の合計量が0.05～3.5wt%、残部がT及び不可避の不純物からなる合金を母合金とし、R' が28～70wt% (R' =R)、Bが0～1.5wt%、Ga, Zr, Nb, Hf, Ta, Mo,

Al, Si, V, Cr, Ti, Cuから選ばれる1種又は2種以上の元素の合計量が0.05~10wt%、残部がT（Tの中でCoの割合が10wt%以上でFeの割合が60wt%以下）及び不可避の不純物からなる合金を助材とし、アルゴン、窒素又は真空の無酸素雰囲気中で水素化粉碎した母合金を85~99wt%、助材を1~15wt%の割合で混合した後、微粉碎、磁場中成型、焼結、時効を順次行って焼結磁石とし、その酸素濃度が0.6wt%以下で、磁気特性がBrで12.0kG以上14.8kG以下、iHcが11kOe以上35kOe以下である磁石を切断及び/又は研磨して表面を加工仕上げした後、酸素分圧が 10^{-6} ~ 10^0 torrであるアルゴン、窒素又は低圧真空雰囲気下において10分~10時間熱処理することを特徴とする希土類永久磁石の製造方法を提供する。

【0011】

即ち、本発明者は、上記問題点を解決するため鋭意検討を行った結果、高効率の各種モーター（改正省エネ法に準拠できるモーター）に使用され、その運転条件下でHFC系溶剤及び/又は潤滑油に長時間晒される希土類磁石において、上記表面加工仕上げした磁石に対し、好ましくは200~1100℃の温度範囲で酸素分圧が 10^{-6} torrから 10^0 torrであるアルゴン、窒素又は低圧真空雰囲気下で、10分~10時間熱処理することによって、耐食性が向上することを知見し、本発明を完成したものである。

【0012】

以下、本発明につき更に詳しく説明する。

本発明の希土類永久磁石の製造方法においては、まず、主成分をR（Rは希土類元素の1種又は2種以上の組み合わせ）、T（TはFe、又はFe及びCo）、及びBとし、Rが26.8~33.5wt%、Bが0.78~1.25wt%、Ni, Ga, Zr, Nb, Hf, Ta, Mn, Sn, Mo, Zn, Pb, Sb, Al, Si, V, Cr, Ti, Cu, Ca, Mgから選ばれる1種又は2種以上の元素の合計量が0.05~3.5wt%、残部がT及び不可避の不純物からなる合金を鑄造する。

【0013】

ここで、上記 R-Fe-B 系永久磁石に用いる R は、組成の 26.8~33.5 重量% を占めるが、R としては Y 又は La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Lu, Yb の内から選択される 1 種もしくは 2 種以上が使用されるが、中でも Ce, La, Nd, Pr, Dy, Tb の内少なくとも 1 種以上を含むのが好ましい。B は 0.78~1.25 重量% の範囲とする。Fe は 50~90 重量% の範囲である。この場合、Fe の一部を Co で置換することにより温度特性を改善することができる。ただし、Co の添加量が 0.1 重量% 未満では十分な効果が得られず、一方、15 重量% を越えると、保磁力が低下し、コストも上昇するので、その量は 0.1~15 重量% が好ましい。また、磁気特性の改善、あるいは、コスト低減のために、Ni, Ga, Zr, Nb, Hf, Ta, Mn, Sn, Mo, Zn, Pb, Sb, Al, Si, V, Cr, Ti, Cu, Ca, Mg から選ばれる少なくとも 1 種を添加することが出来る。このような組成の合金は合金の融点以下で溶湯化させ、金型鑄造法、ロール急冷法、アトマイズ法等の鑄造方法により得ることができる。

【0014】

上記組成の合金をアルゴン、窒素又は真空の無酸素雰囲気中で粉碎した後、好ましくは平均粒径 1~30 μm に微粉碎し、磁場中配向圧縮成型あるいは非磁場中圧縮成型、焼結、溶体化、時効することによりバルク化し、研削、研磨加工して所望の実用形状を有する永久磁石が得られる。

【0015】

また、上記の希土類磁石は、主成分を R (R は希土類元素の 1 種又は 2 種以上の組み合わせ)、T (T は Fe、又は Fe 及び Co)、及び B とし、R が 26.8~33.5 wt%、B が 0.78~1.25 wt%、Ni, Ga, Zr, Nb, Hf, Ta, Mn, Sn, Mo, Zn, Pb, Sb, Al, Si, V, Cr, Ti, Cu, Ca, Mg から選ばれる 1 種又は 2 種以上の元素の合計量が 0.05~3.5 wt%、残部が T 及び不可避の不純物からなる合金を母合金とし、R' が 28~70 wt% (R' = R)、B が 0~1.5 wt%、Ga, Zr, Nb, Hf, Ta, Mo, Al, Si, V, Cr, Ti, Cu から選ばれる 1 種又は 2 種以上の元素の合計量が 0.05~10 wt%、残部が T (T の中で Co の割

合が10wt%以上でFeの割合が60wt%以下)及び不可避の不純物からなる合金を助材とし、アルゴン、窒素又は真空の無酸素雰囲気中で水素化粉碎した母合金を85～99wt%、助材を1～15wt%の割合で混合した後、微粉碎、磁場中成型、焼結、時効を順次行い、更に、切断及び/又は研磨して表面を加工仕上げすることにより得ることもできる。

【0016】

なお、ここで得られた永久磁石は、その酸素濃度が0.6wt%以下で、磁気特性がBrで12.0kG以上14.8kG以下、iHcが11kOe以上35kOe以下である。

【0017】

本発明においては、次いで上記永久磁石に対して熱処理を行い、これによって耐食性を向上させる。この場合、熱処理温度は200～1100℃が好ましく、より好ましくは300～600℃、更に好ましくは450～550℃である。熱処理温度が高すぎると磁気特性劣化が起こり、また低すぎると潤滑油に対する耐久性が悪くなるおそれがある。

【0018】

熱処理の雰囲気は、酸素分圧が 10^{-6} ～ 10^0 torr、より好ましくは 10^{-5} ～ 10^{-4} torrであるアルゴン、窒素又は低圧真空雰囲気下であり、熱処理時間は10分～10時間、より好ましくは10分～6時間、更に好ましくは30分～3時間である。なお、所望の雰囲気及び温度で熱処理されたR-Fe-B系永久磁石は10～2000℃/minの冷却速度で冷却してもよい。場合によっては多段にわたる熱処理を行うことも可能である。

【0019】

このように熱処理することにより、磁石の表面に低級酸化物を形成させることができ、耐蝕性のよい高効率モーター用希土類永久磁石が得られる。なお、本発明で得られる磁石は、特にHFC系(例えば、R410A, R134a, R125等)やHCFC(R22, R32等)で出されている溶媒及び潤滑油(冷凍機油: 鉱物油、エステル油、エーテル油等)に耐蝕性を示すことを特徴とするものである。

【 0 0 2 0 】

【実施例】

以下、実施例と比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

【 0 0 2 1 】

【実施例 1】

A r 雰 囲 気 の 高 周 波 溶 解 に よ り 重 量 比 で $32\text{Nd}-1.2\text{B}-59.8\text{Fe}-7\text{Co}$ なる組成の鋳塊を作製した。このインゴットをジョウクラッシャーで粗粉碎し、更に窒素ガスによるジェットミルで微粉碎を行なって、平均粒径が $3.5\text{ }\mu\text{m}$ の微粉末を得た。次に、この微粉末を 10 kOe 磁界が印加された金型内に充填し 1.0 t/cm^2 の圧力で成形した。次いで真空中 1100°C で 2 時間焼結し、更に 550°C で 1 時間時効処理を施して永久磁石とした。得られた永久磁石から縦 5.9 mm × 横 5.9 mm × 厚さ 1.2 mm 寸法、酸素濃度 $0.611\text{ wt}\%$ 、 $B_r = 11.28\text{ kG}$ 、 $iH_c = 17.20\text{ kOe}$ の磁石片を切り出し、バレル研磨処理を行なった後、超音波水洗を行った。熱処理はアルゴンガスを導入した真空熱処理装置を 490°C に加熱し、1 時間熱処理させ（酸素分圧 10^{-5} torr ）、これを試験片とした。

【 0 0 2 2 】

圧力容器としてキャップボルト式耐圧容器 [容量 200 ml (耐圧硝子工業 (株) TPR 型 N2 タイプ)] に市販のエステル系冷凍機油又はエーテル系冷凍機油を 20 g 計量したのち、試験片の R-Fe-B 系永久磁石を入れ、容器を締結した。キャップボルト式耐圧容器全体をドライアイスならびにエタノール寒剤により冷却し、冷媒となるフロンガスを液体のまま注入した。耐圧容器全体の重量増から注入したフロンガス量を計量し、フロンガス重量 20 g になるよう、即ち冷媒と冷凍機油の重量比が 1 となるよう設定した。一般にこれら手法はチューブテストと呼ばれる圧縮機の耐食性評価の方法である。これを $150 \pm 0.5^\circ\text{C}$ に制御された恒温装置に耐圧容器全体を入れ、所定時間加熱した後、耐圧容器を開封し R-Fe-B 磁石を取り出し、その磁気特性変化を調べた。結果を図 1 に示す。また、磁気特性の変化 (試験前磁石に対する試験後磁石特性を $P_c = 0$ にお

ける劣化率で表す) を表 1 に示す。

【 0 0 2 3 】

〔比較例 1〕

熱処理を行わない以外は実施例 1 と同様の R - F e - B 系永久磁石を試験片として用い、同様のチューブテストを行った。結果を図 1、表 1 に示す。

【 0 0 2 4 】

〔比較例 2〕

熱処理を大気中 4 0 0 ℃ で 3 0 分間行った以外は実施例 1 と同様の R - F e - B 系永久磁石を試験片として用い、同様のチューブテストを行った。結果を図 2、表 1 に示す。

【 0 0 2 5 】

なお、チューブテスト後の磁気特性は下記の通りであった。

実施例 1 : $B_r = 11.13 \text{ kG}$ 、 $i H_c = 16.96 \text{ kOe}$

比較例 1 : $B_r = 8.50 \text{ kG}$ 、 $i H_c = 14.99 \text{ kOe}$

比較例 2 : $B_r = 10.98 \text{ kG}$ 、 $i H_c = 17.36 \text{ kOe}$

【 0 0 2 6 】

【表 1】

チューブテスト (150℃) 後の劣化率

市販の 冷凍機油	フロン	比較例 - 1		実施例 - 1		比較例 - 2
		500 時間	1000 時間	500 時間	1000 時間	500 時間
エステル油	R410A	12.0%	31.8%	1.1%	1.2%	1.60%
エーテル油	R410A	31.9%	測定不可 (粉末化)	1.2%	1.5%	8.90%

試験前磁石に対する試験後磁石特性を $P_c = 0$ における劣化率で示す。

【 0 0 2 7 】

表 1 の結果から明らかなように、熱処理を行わないと、エーテル系冷凍機油を

用いた場合、チューブテスト500時間経過後大きく磁気特性が劣化し、1000時間経過後にはR-F e - B系永久磁石が粉末化し、冷凍機油内に分散している状態となった。実際の圧縮機はつねに強銅製の配管などにより相溶化した冷媒と冷凍機油が高圧で循環しており、このようなスラッジの発生は配管のつまりなどを生じるため致命的な欠陥となる。表1からわかるように、熱処理を行うことにより、高温高圧雰囲気においても実用上十分な耐食性をもつことがわかった。また、熱処理を行っても、空气中雰囲気では磁気特性が劣るものであった（比較例2）。

【0028】

【発明の効果】

本発明によれば、加工処理を施したR-F e - B系永久磁石表面に熱処理による保護膜形成を行うことにより、冷媒及び潤滑油による高温高圧という雰囲気においても耐食性及び水素バリアー性を有する高耐油性焼結永久磁石を簡便かつ安価に提供することができ、産業上その利用価値は極めて高い。

【図面の簡単な説明】

【図1】

実施例1、比較例1において、チューブテストを行う前及び市販のエーテル冷凍機油を用い、冷媒としてR410Aを使用して150℃で500時間チューブテストを行った後のR-F e - B系永久磁石の磁気特性を示すグラフである。

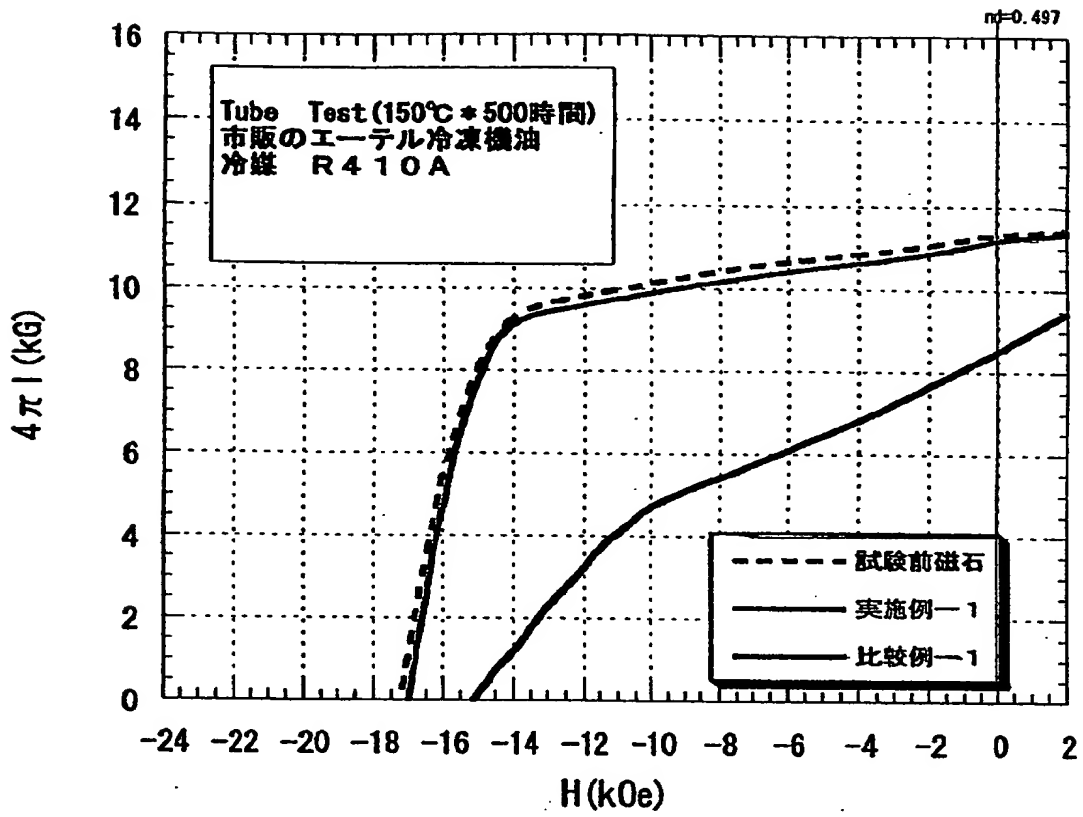
【図2】

比較例2において、チューブテストを行う前及び図1の場合と同様にしてチューブテストを行った場合のR-F e - B系永久磁石の磁気特性を示すグラフである。

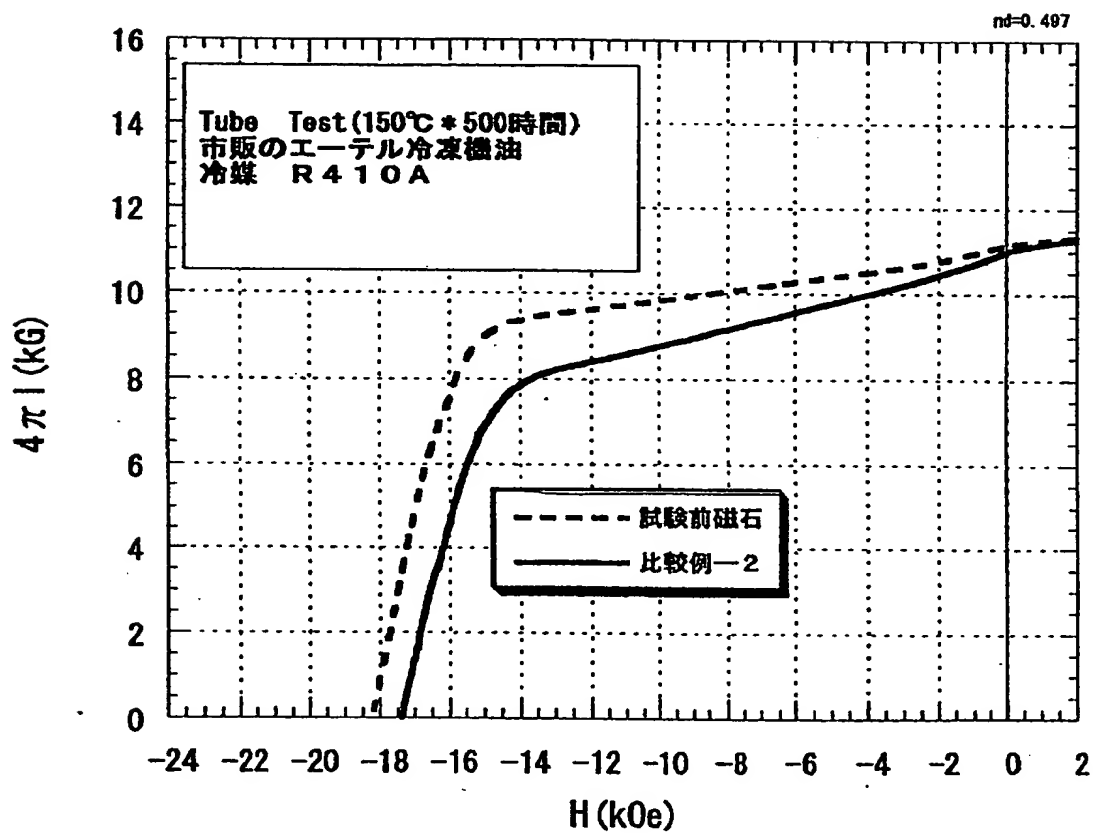
【書類名】

図面

【図1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【解決手段】 冷媒及び／又は潤滑油に長時間晒される希土類永久磁石を製造する方法において、主成分をR（Rは希土類元素の1種又は2種以上の組み合わせ）、T（TはFe、又はFe及びCo）、及びBとし、Rが26.8～33.5wt%、Bが0.78～1.25wt%、Ni, Ga, Zr, Nb, Hf, Ta, Mn, Sn, Mo, Zn, Pb, Sb, Al, Si, V, Cr, Ti, Cu, Ca, Mgから選ばれる1種又は2種以上の元素の合計量が0.05～3.5wt%、残部がT及び不可避の不純物からなる合金を鑄造し、アルゴン、窒素又は真空の無酸素雰囲気中で粉碎した後、微粉碎、磁場中成型、焼結、時効を順次行って焼結磁石とし、その酸素濃度が0.6wt%以下で、磁気特性がBrで12.0kG以上14.8kG以下、 iH_c が11kOe以上35kOe以下である磁石を切断及び／又は研磨して表面を加工仕上げした後、酸素分圧が $10^{-6} \sim 10^0$ torrであるアルゴン、窒素又は低圧真空雰囲気下において、10分～10時間熱処理することを特徴とする希土類永久磁石の製造方法。

【効果】 本発明によれば、加工処理を施したR-Fe-B系永久磁石表面に熱処理による保護膜形成を行うことにより、冷媒及び潤滑油による高温高圧という雰囲気においても耐食性及び水素バリアー性を有する高耐油性焼結永久磁石を簡便かつ安価に提供することができ、産業上その利用価値は極めて高い。

【選択図】 な し

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002060]

1. 変更年月日	1990年 8月22日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都千代田区大手町二丁目6番1号
氏 名	信越化学工業株式会社